

PROCESS FOR PREPARING ALDEHYDES

Publication number: JP51149217

Publication date: 1976-12-22

Inventor: OGINO YOSHISADA; SAITOU YASUO; ITOI KAZUO

Applicant: KURARAY CO

Classification:

- international: C07C45/29; B01J21/00; B01J21/02; B01J23/00;
B01J23/06; B01J23/08; C07B61/00; C07C45/00;
C07C47/02; C07C47/20; C07C47/21; C07C67/00;
B01J21/00; B01J23/00; B01J23/06; B01J23/08;
C07B61/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C47/20;
C07C67/00; (IPC1-7): B01J21/02; B01J23/06;
B01J23/08; C07C45/16; C07C47/02; C07C47/20

- european:

Application number: JP19750073515 19750617

Priority number(s): JP19750073515 19750617

Report a data error here

Abstract of JP51149217

PURPOSE: Aldehydes are prepared in high selectivity by contacting alcohols with the melt of a metal selected from Zn, In, Tl, Al and Ga or an alloy of a low melting point comprising either of them.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(2) Cu-Zn, Co-Cr, ZnO などの固体触媒を用いて直接脱水素する方法、

(3) IB族金属またはこれらの合金を含む固体触媒および分子状酸素を用いて接触的に酸化脱水素する方法などである。

(1)の方法では多量の酸化剤を消費する欠点があり、(2)の方法ではたとえばグラニオールの脱水素においてシトラールのほかにシトラールの二重結合が水素化されたシトロネラルを大量に生成する。(3)の方法によればたとえばグラニオールとネロールとの混合物を原料とする場合、80%以上の選択率でシトラールが得られる。しかしながらこの(3)の方法の場合にかぎらず一般に固体触媒を用いる気相反応では触媒の構造とくに触媒表面部の微細な構造などによつて反応成績が著しく変化することを避け難く、触媒の調製に特別の注意と熟練を要する。

本発明者らは上述のような問題を伴わない触媒として溶融状態の金属および合金を用いる各種の反応について鋭意研究を重ねてきた結果、このた

び、ある種の低融点金属および合金が溶融状態において一般式Ⅰのアルコールの脱水素活性を有することを見出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明によれば、一般式Ⅰで表わされるアルコールを亜鉛、インジウム、タリウム、アルミニウムおよびガリウムから選ばれる金属またはこれを含む低融点合金の溶融状態と接触させることにより、一般式Ⅱで表わされるアルデヒドを好収率で得ることができる。

ここで言う低融点合金とは亜鉛 (m.p. 419℃)、インジウム (m.p. 156.4℃)、タリウム (m.p. 802.5℃)、アルミニウム (m.p. 660.2℃) およびガリウム (m.p. 29.78℃) のうちの少くとも1種を含む合金であつてかつその融点が約600℃以下のものを指す。かかる合金の例としてはIn-Zn合金、In-Sn合金、Zn-Bi合金、Cu-In合金、Zn-Sn合金などを挙げるができる。なかでもIn-Zn合金がとくに好ましい結果を与える。単独の金属を用いる場合にはZnを用いるのがとくに好ましい。

この種の溶融金属および溶融合金がメタノール

エタノール、イソプロパノール、第二ブタノールシクロヘキサノールなどの低級アルコールの脱水素活性を有することは本発明者らの発表によつて既に公知であるが、同様の溶融金属および溶融合金が高級アルコールである一般式Ⅰのアルコールの脱水素反応に対して有効な触媒作用を発揮すること、および殊に高温において必ずしも十分に安定ではない一般式Ⅱのアルデヒド類がこのような方法によつて高い選択率で得られることは予知し得なかつた新しい事実である。

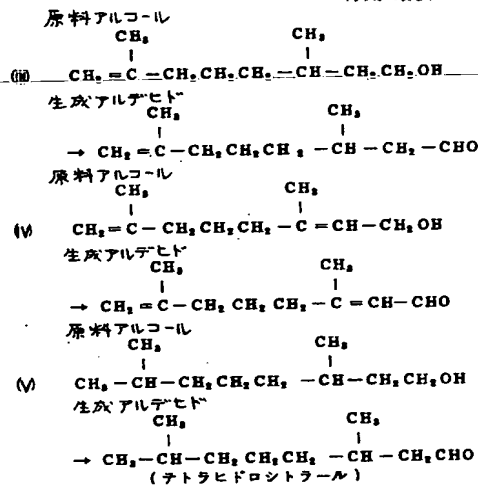
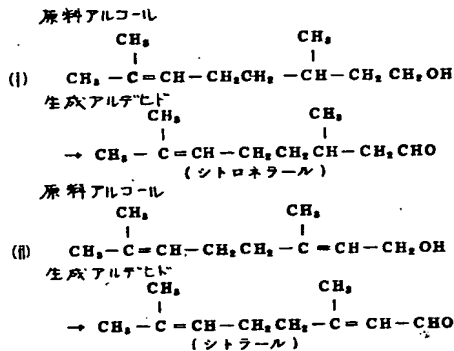
本発明に従う反応は、たとえば原料アルコールをベンゼン、アセトンなどの本反応に悪い効果を与えないような溶剤で希釈して溶融触媒中に導入するか、または、より好ましくは、原料アルコールをヘリウムガス、窒素ガスなどの不活性ガスと共に蒸気状で溶融触媒中に吹き込むことによつて便利に行うことができる。原料アルコールの供給速度および反応温度などによつて反応成績は変化する。一般に原料アルコールの供給速度を約0.7~2モル/触媒2時とする場合に好結果が得られる。

反応温度は用いる金属または合金の溶融温度以上でかつ約400~700℃の範囲内が好ましく、とくに500~550℃が最適である。

固体触媒では、化学組成が同一であつても、その活性、選択性は触媒の調製法、調製条件によつて著しく異なり、触媒調製に特別の経験と技術を必要とし、触媒性能の再現に常時注意する必要があるが、本発明に従つて液体金属合金触媒を用いるときは触媒性能は、触媒の純度と組成で定まり、固体触媒の場合のような注意を必要とせず、このことは実用上きわめて重要である。また、固体触媒では、触媒の結晶成長、焼結による性能劣化、あるいは、反応物の分解、副反応などにより不揮発性生成物の付着が生じた場合、有効表面積が低下し性能劣化が生ずるなど、触媒性能の劣化が生じ易いが、液体金属(合金)では、原理上、結晶成長とか焼結は生じないので、これに伴う性能劣化は起きない。さらに、液体金属(合金)触媒を用いるときは、反応器底部からの反応物の吹込型の反応方式を採用することによつて、不揮発性副

生成物質は自動的に浮上し、反応物が常に新鮮な触媒と接触しうるように維持でき、不揮発性副生成物に基づく酸鹼性能劣化も避けることができる。

本発明の方法を用いて一般式Ⅰで表わされる多数のアルコール類を一般式Ⅱで表わされる対応するアルデヒドに変換することができるが、原料アルコールの入手または合成の容易さならびに生成アルデヒドの有用性を考慮すると、次に挙げるアルコール類を原料とすることが好ましい。

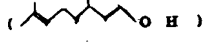


上記のアルデヒド類はいずれも香料工業において重要な物質であり、香料としてあるいは香料の合成中間原料、溶剤または保留剤として用いられる。またこれらのアルデヒド類は医薬や農薬の合成中間原料として有用な化合物を含んでいる。たとえば、シトラールはビタミンAの合成中間体として重要であり、テトラヒドロシトラール、シ

トロネロールなどは幼若ホルモン様活性物質の合成中間体として有用である。

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

シトロネロール () の脱水素反応を行うため図面の反応装置を使用した。図面においては1は耐熱ガラス製反応管 (筒状部の内径20mm) 2は気化器、3は冷却器、4および5は液状留出物トラップ、6は流量計、7、8、9、10および11はパイプである。

反応管1に粒状の亜鉛60～100gを充填し、パイプ7より精製ヘリウムガスを通じて管内の空気を駆逐しながら反応管1を加熱して亜鉛を溶融した。溶融亜鉛の温度が457℃に達したのち、気化器2およびパイプ8を約250℃に加熱して気化器2に予め入れておいたシトロネロールをヘリウムガスとともに溶融亜鉛中に吹込んだ。パイプ9を通して流出ガスを冷却器8で水冷し、さらに液留出物トラップ4および5で氷冷して酸性成分を捕集し、ガスクロマトグラフィ

により分析した。その結果を表1に示す。

表 1

Run No.	ヘリウムガス流速 (ml/min)	シトロネロール 転化率 (%)	シトロネロール 生成の選択率 (%)
1	181	81.4	87.2
2	178	80.0	90.8
3	261	75.8	89.6

実施例 2

シトロネロールのかわりにグラニオールを用いヘリウムガスのかわりに窒素ガスを用い、窒素ガス流速80～40ml/min、反応温度470℃とする以外は実施例1と同様にして反応を行い、グラニオールの転化率22%、シトラール生成の選択率44%の結果を得た。

実施例 3～10

亜鉛のかわりに表8に記載の金属または合金を用い、表8に記載の反応条件を用いる以外は実施例1と同様にしてシトロネロールとグラニオールの脱水素反応を行い、表8に示す結果を得た。

ただし N_2 流速 = 80 ~ 40 ml / min

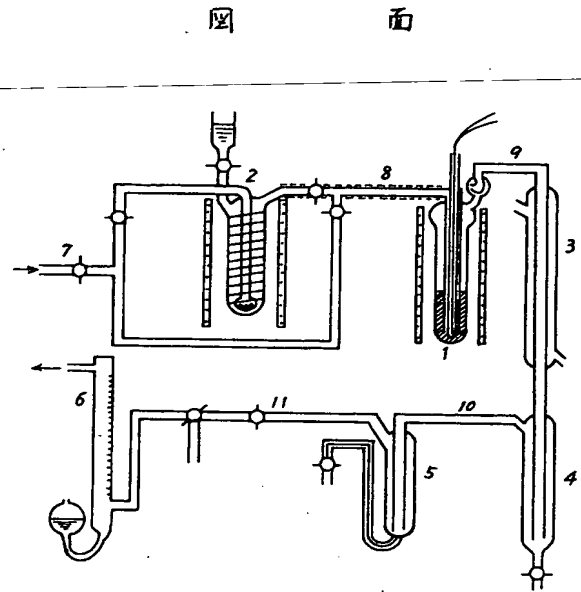
表 8

実施例 番号	触媒および その担持体 (原子比)	原料アルコール (N_2 中 キャリアー)	反応温度 ($^{\circ}C$)	シトロネロール 生成率 (%)	シトロネロール シトラール生成 の選択率 (%)
3	Ir	シトロネロール	568	18	44
4	Ti	"	540	24	82
5	Ga	"	"	86	48
6	Ir	ゲラニオール	500	5	50
7	Ti	"	"	"	24
8	Zn-Ir (88:12)	シトロネロール (アセトンと の混合物)	526	52	72
9	"	ゲラニオール (アセトンと の混合物)	465	24	52
10	"	"	887	6	70

4. 図面の簡単な説明

添附の図面は本発明の実施例に用いた反応装置の概念図である。図面中の1は耐熱ガラス製反応管、2は気化器、8は冷却器、4および5は液状産出物のトラップ、6は流量計、7~11はパイプである。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代理人 弁理士 本 多 堅



5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 図 面 | 1 葉 |

6. 前記以外の発明者

カンダシ キワチキイワシ
宮城県仙台市川内道通 154

アイ トロ マス オ
斎 藤 保 夫

クラシキ レナキ
岡山県倉敷市酒津 1653

イト イ マス オ
津 井 和 男

(自発) 手続補正書

昭和 51 年 3 月 18 日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 75515 号

2. 発明の名称

アルデヒドの製造法

3. 補正する者 事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津 1621 番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 岡 林 次 男

4. 代 理 人

倉敷市酒津青山 2045 の 1
株式会社 ク ラ レ 内
電話 倉敷 0864(23) 2271 (代表)
(6747) 弁理士 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部(東京支社内)
電話 東京 03(277) 3182

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明および図面の簡単な説明の欄ならびに図面

6. 補正の内容

(1) 明細書第9頁第3行の「説明する。」のあと

に「なお実施例中の転化率は直接、目的生成物への転化率であり、選択率は精集された生成物中の目的生成物の含有率である。」を加入する。

(2) 明細書第9頁第6行の「図面」を「第1図」に改める。

(3) 明細書第10頁最下行の「表3に示す結果を得た。」を「シトロネロールからはシトロネロールを得、ゲラニオールからシトラールを得た。反応条件および反応結果を表3に示す。」に改める。

(4) 明細書第11頁表3の後、(「図面の簡単な説明」の上)に次の文章を加入する。

「実施例11

シトロネロールの脱水素反応を第2図の反応装置により実施した。なお第2図において1は反応管(筒状部の直径25mm、底から筒状部上端までの長さ約10cm)、2は反応管1中の熔融金属触媒、3は予熱器、4は原料アルコール供給管、5

はキャリアーガス供給管、6は生成物流出管である。

触媒としてインジウム70gを用い、キャリアーガスとして窒素ガス(流速2ℓ/hr)を用い、シトロネロールは希釈しないか(Run 1~3)またはアセトンで希釈して(Run 4~7)供給した。反応結果を表4に示す。

表 4

Run 6	シトロネロール供給速度 (mol/hr)	シトロネロール/アセトン モル比	反応温度 (℃)	シトロネロール転化率 (%)	シトロネロール生成物の選択率 (%)
1	0.027	—	520	6	25
2	〃	—	550	12	36
3	〃	—	563	17	43
4	0.007	0.135	497	13	88
5	〃	〃	510	18	87
6	〃	〃	535	30	91
7	〃	〃	561	42	83

実施例12

実施例11と同じ反応装置を使用し、シトロネロールのかわりにゲラニオールを用い、触媒としてタリウム(70g)、キャリアーガスとして窒素ガス(流速2ℓ/hr)を用いて反応を行ない、下記の結果を得た。



表 5

Run No.	グラニオール 供給速度 (mole/hr)	グラニオール /アセトン モル比	反応温度 (℃)	グラニオール 転化率 (%)	シトロネール 生成の選択率 (%)
1	0.028	—	390	3	46
2	"	—	422	6	47
3	"	—	450	9	23
4	0.0041	0.11	395	19	58
5	"	"	415	21	59
6	"	"	435	28	56
7	"	"	455	25	50
8	"	"	471	18	38



表 6

触媒(%)	シトロネール 供給速度 (mole/hr)	シトロネール /アセトン モル比	反応温度 (℃)	シトロネール 転化率 (%)	シトロネール 生成の選択率 (%)
Zn-Sn(70) (Zn14~17 at%)	0.0058 " "	0.112 " "	445 460 496 519	46 61 60 30	87 85 77 70
Zn (60)	0.010 " "	0.276 " "	488 501 530 565	51 47 63 55	78 77 74 53
Zn-In(70) (Zn15at%)	0.01175 " "	0.316 " "	488 505 525 545	42 47 53 47	72 72 72 56
Ga (70)	0.0058 " "	0.112 " "	451 493 515 544	28 49 58 57	82 75 78 80
Tl (70)	0.0057 " "	0.11 " "	455 483 515 535	10 30 58 45	100 96 87 66

* at%は原子百分率を表わし、以下の表においても同じ意味を有する

特開 昭51-149217(6)

実施例 13

実施例 11と同じ反応装置を用い、種々の触媒を用いて、アセトンで希釈したシトロネールの脱水素反応を行ない、下記の結果を得た。触媒キャリアーガスは、流速 2 L/hr とした。

実施例 14

実施例 11と同じ反応装置を用い、種々の触媒を用いて、アセトンで希釈したグラニオールの脱水素反応を行ない、下記の結果を得た。触媒キャリアーガスは流速 2 L/hr とした。

実施例 15

実施例 1-1 と同じ反応装置を用い、触媒として Tl または Zn-In 合金を用い、窒素キャリアーガス流速 2 L/hr とし、アセトンで希釈したネロールの脱水素反応を行なった結果を次表 8 に示す。

表 7

触媒 (g)	ネロール供給速度 (mole/hr)	ネロール / アセトンモル比	反応温度 (°C)	ネロール転化率 (%)	ネロール生成の選択率 (%)
Zn-In (70) (Zn 14~17 at%)	0.0045	0.114	380	13	59
	〃	〃	405	24	63
	〃	〃	432	34	61
	〃	〃	452	23	29
	〃	〃	462	23	25
Zn-In (69) (Zn 15 at%)	0.0045	0.114	365	12	64
	〃	〃	395	16	63
	〃	〃	408	25	51
	〃	〃	438	32	59
	〃	〃	468	18	20
Ga (70)	0.0045	0.114	408	5	27
	〃	〃	438	10	42
	〃	〃	467	12	35
	〃	〃	498	9	30
Tl (70)	0.0041	0.107	395	19	58
	〃	〃	415	21	59
	〃	〃	434	28	54
	〃	〃	454	25	50
	〃	〃	472	18	38

表 8

触媒 (g)	ネロール供給速度 (mole/hr)	ネロール / アセトンモル比	反応温度 (°C)	ネロール転化率 (%)	ネロール生成の選択率 (%)
Tl (75)	0.0039	0.069	400	8	40
	〃	〃	430	16	36
	〃	〃	458	20	26
Zn-In (70) (Zn 15 at%)	0.0042	0.075	390	10	35
	〃	〃	425	14	32
	〃	〃	448	15	25

(5) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄（明細書第 1 頁下から 7 行目から 3 行目まで）を次のとおりに補正する。

「添付の図面第 1 図および第 2 図は本発明の実施例に用いた反応装置の概念図である。第 1 図中の 1 は耐熱ガラス製反応管、2 は気化管、3 は冷却器、4 および 5 は液状留出物のトラップ、6 は流量計、7~11 はパイプである。また第 2 図中の 1' は反応管、2' は反応管 1' 中の溶融金属触媒、3' は予熱器、4' は原料アルコール供給管、5' はキャリアーガス供給管、6' は生成物流出口である。」

(6) 願書に添付した「図面」を第 1 図に改める。

(7) 新たに別紙「第 2 図」を補充する。

以上

第 2 図

